

10/781,326
JCLF13147

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 8 日
Date of Application:

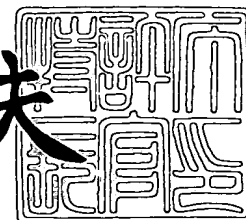
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 9 6 1 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 9 6 1 3]

出 願 人 日 本 電 気 硝 子 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 0 5 5 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00181

【提出日】 平成15年 2月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03B 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会
社内

【氏名】 河本 徹

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会
社内

【氏名】 佐藤 能史

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会
社内

【氏名】 松田 敏文

【特許出願人】

【識別番号】 000232243

【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社

【代表者】 森 哲次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010559

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガラス組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス原料を熔融して製造する酸化物多成分系のガラス組成物において、

少なくとも 1 種以上の多価元素を 1 0 p p m 以上含有し、その多価元素の全含有量に対する最低価数カチオンの含有量比が、質量比率で 5 ～ 9 8 % であって、かつヘリウム含有量が 0 . 0 1 ～ 2 μ L / g (0 $^{\circ}$ C 、 1 a t m) であることを特徴とするガラス組成物。

【請求項 2】 F、C l、S O₃ の内の少なくとも 1 成分を質量比率で 1 p p m 以上含有するか、または O H を質量比率で 1 0 p p m 以上含有することを特徴とする請求項 1 記載のガラス組成物。

【請求項 3】 多価元素の全含有量に対する多価元素の最低価数カチオンの含有量比が酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して 0 . 1 ～ 4 0 % 高い割合であることを特徴とする請求項 1 ならびに請求項 2 記載のガラス組成物。

【請求項 4】 多価元素が、その価数として少なくとも 1 種以上の正の価数を有する状態でガラス組成物中に 1 p p m 以上存在することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 の何れかに記載のガラス組成物。

【請求項 5】 多価元素が、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、G e、A s、S e、Y、Z r、M o、R h、A g、C d、S n、S b、T e、T i、P t、A u、B i のいずれかであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 の何れかに記載のガラス組成物。

【請求項 6】 S n の 2 価のイオンの含有量が、S n の全含有量の 2 0 ～ 5 0 % であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 の何れかに記載のガラス組成物。

【請求項 7】 S b の 3 価のカチオンの含有量が、S b の全含有量の 7 0 % 以上あることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 の何れかに記載のガラス組成物。

。

【請求項 8】 A s の 3 価のカチオンの含有量が、A s の全含有量の 6 0 % 以上あることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 の何れかに記載のガラス組成物。

【請求項 9】 F e の 2 価のカチオンの含有量が、F e の全含有量の 3 0 % 以上あることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 の何れかに記載のガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はガラス組成物に関し、特にガラス中の溶存ガスを低減することによってガラス製品中の泡欠陥を減じた均質なガラス組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一般に、ガラス組成物は、原料となる無機鉱物などの各種塩類、酸化物等を高温状態に加熱することにより熔融ガラスとし、反応によって発生したガスを脱気することによって熔融ガラスの清澄を行い、次いで攪拌等の操作によって均質化した後、所定の成形方法により必要とされる形状に成形することでガラス物品として種々の用途で利用されている。このような製造方法を採用する際に、最初に問題となるのが、熔融時にガラス中に存在する微小径気泡をどれだけ完全に熔融ガラスから放出させ、均質なガラスを得ることができるか、即ちどれだけ清澄を確実におこなうことができるかという点である。

【0 0 0 3】

このため、これまでこの清澄という課題の克服を果たすべく各種の方法が検討されてきた。最も一般的なものは、清澄剤と呼ばれる微量添加物を熔融する原料中に予め調整混合し、高温状態において所望の化学反応によって熔融ガラス中の微細気泡の脱泡を行うというものである。また、このような方法以外にも、熔融ガラスが滞留する環境そのものの外圧を調整することによって、減圧あるいは真空環境下に熔融ガラスを保持し、熔融ガラス中の微小気泡を脱気する方法も採用されている。

【0004】

特に前者の清澄剤を使用する方法については、各種の添加剤が利用されてきており、ガラス物品の利用用途の拡大に伴って、ガラス材質の多様化によって、それに見合う清澄剤の選択が行われている。また、後者の方法についても種々の検討が行われ、この技術に関連する多数の発明が行われてきている。

【0005】

前者に関して、近年の発明としては、特許文献1にあるように清澄剤を予め原料中に混合するのではなく、ガラス溶融炉の泡層に直接清澄剤を投入するといった方法も考案されている。また特許文献2には、これまで利用されてきたAs（ヒ素）等の既存の清澄剤に代わる新たな清澄剤の提案も行われている。

【0006】

一方、後者については、特許文献3に示されたようなガラス溶融設備の一部に減圧装置を使用することによって、溶融ガラス中の泡を除去できることが提示されている。しかし、この方法は、大規模な装置を使用することによって実現可能となるものであるため、当然高価なものとなる。そこで設備費用を削減するために特許文献4では、貴金属を使用しない装置を利用する方法が示され、また特許文献5では大規模な装置を利用しない方法についての発明が行われている。

【0007】

また、20年以上前に遡らねばならないが、特許文献6にあるように、ヘリウムをガラスの清澄の補助手段として利用するということが、1組成の硼珪酸ガラスについて提示されている。

【0008】**【特許文献1】**

特開平6-293523号公報（第2頁）

【特許文献2】

特開平11-35338号公報（第2-5頁、第1図）

【特許文献3】

特開2000-128549号公報（第2-8頁、第1-2図）

【特許文献4】

特開 2000-247647 号公報 (第 2-8 頁、第 1-2 図)

【特許文献 5】

特開 2001-220149 号公報 (第 2-3 頁、第 1-2 図)

【特許文献 6】

米国特許第 3,622,296 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

熔融ガラスの清澄方法として上述してきた方法の内、清澄剤を利用する方法については、製造条件の変動等の不可避免的な要因の影響を受けることによって、製造されるガラス品位が泡欠陥に関して満足できない水準となる場合もあって、特定品種の清澄剤を生産当初に採用しても安定したガラスの生産をそのまま維持し続けることができるとは限らないという問題がある。また、添加剤として微量成分を利用するため、原料混合時のセグリゲーション等を防止することによって清澄剤が熔融ガラス中で均等に効果を発揮できるようにするための注意を必要とする。

【0010】

また、清澄方法として後者の減圧装置を利用する場合、設備費用が高額になることについての対応は、ある程度までは可能であったとしても、この方法の原理的な制約によって生じる根本的な問題への対応も必要となる。すなわち、減圧装置を使用しようとするれば、利用する熔融ガラスからのガラス構成成分の蒸発（揮発ともいう）を防止することは困難である。よって、熔融するガラスは、熔融中の蒸発が問題となりにくい用途のガラス材質に限定せねばならない場合もある。また熔融中の蒸発によって変動するガラス組成を所望のガラス組成とするために、補償する熔融材質の構成変更を予め行う必要性が生じることもある。さらに、蒸発したガラス成分をガラス製造設備外へ不用意に排出せぬように、通常のガラス熔融設備と比較して、付帯設備についても十分な配慮が必要となる場合もある。このように、この方法を熔融ガラスの清澄に採用することは、それに付随する種々の課題の克服も必要となるものである。よって、ガラス製造業者にとってこの方法を採用することは、制約条件が多くなり容易なものではない。

【0011】

さらに、特許文献6に提示された内容は、ヘリウムを特定の硼珪酸ガラスに適する方法に関して、その単なる現象を開示したにすぎず、その際に効果的なガラス材質の発明が行われてはいない。このため、その後特許文献6に開示された事象を発展させ、酸化物ガラス等の産業上利用価値の高い他のガラス製品に関する発明はいつさい行われていない。

【0012】

以上のように、ガラス製造業において泡のない均質な状態のガラス物品を製造するという重要な課題に対して、これまで行われてきた方法は、必ずしも満足いくものとは言い難い状況となっており、この課題を克服することのできるガラス物品を発明して市場に供給することは、ガラス製品を安定供給する上での本質的な改善を成し遂げ、より多くの需要に応えるための根幹となるものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、酸化物系多成分ガラスを均質に熔融することができ、熔融中の清澄の課題を抜本的に解決することが可能となる新しいガラス組成物を提供できることを、ガラス材質中の多価元素について、その構成の調整とガラス中に溶存するヘリウム量を調整することによって可能となることを見出し、ここに提示するものである。

【0014】

すなわち、本発明のガラス組成物は、ガラス原料を熔融して製造する酸化物多成分系のガラス組成物において、少なくとも1種以上の多価元素を10ppm以上含有し、その多価元素の全含有量に対する最低価数カチオンの含有量比が、質量比率で5～98%であって、かつヘリウム含有量が0.01～2 μ L（マイクロリットル）/g（0℃、1atm）であることを特徴とする。

【0015】

ここで、ガラス組成物が少なくとも1種以上の多価元素を10ppm以上含有するとは、ガラス物品中に2種類以上の価数を有する多価元素が1品種以上含有され、かつその元素の総量が10ppm以上であることを意味している。10p

p mに満たない量であると、本発明のガラス中の泡を放出するという効果が得られがたくなるため好ましくない。また、温度や熔融ガラス流量等の種々の操炉状態による外因的に不確定な熔融条件によって、熔融ガラス中の泡の発生状況は大きく左右される場合があるが、そのような不確定な状況をも含め、より安定した泡放出特性を実現するためには、元素の総量は20 p p m以上であることが好ましい。また、熔融ガラスが10 p p m以上の3種類以上の多価元素を含有する場合には、泡を熔融ガラス中から放出させる高い性能を発揮するためには、少なくともその内の1種の元素については、50 p p m以上であることが必要であって、ガラス生産速度が100 cm³/分以上である場合にこの泡放出機能が確実に実現されるためには、1種の元素について100 p p m以上の含有量であることが望ましい。さらに、熔融ガラス中の泡品位について、特に厳しい規格の存在する用途で利用される様な場合については、1種の元素について200 p p m以上の含有量であることが好ましい。

【0016】

また、多価元素の全含有量に対する最低価数カチオンの含有量比が、質量比率で5～98%であってとは、ある1つの多価元素についてガラス中に存在するその多価元素の複数カチオンの内、最も価数の低いカチオンの含有量が、その多価元素全ての含有量に対して、質量比率で5～98%の範囲内であるということを意味している。

【0017】

すなわち、その最低価数カチオンの含有比が、5%以上であれば、熔融ガラス中に存在する微小気泡を清澄する働きが高く、1 mm以下の気泡であっても容易に清澄ができるが、その含有比が5%に満たなければ、十分な働きが認められない。そして、この清澄の働きが充分安定したものとなるためには、最低価数カチオンの含有比が、10%以上であることが好ましい。さらに、多成分元素が3種類以上存在する場合に、この清澄効果を実現するためには、最低価数カチオンの含有比が、15%以上であることが好ましく、より安定した清澄を実現するためには、最低価数カチオンの含有比が、20%以上であることが好適である。一方、この多価元素の低価数カチオンの存在量が多くなりすぎると、清澄に伴って発

生する酸素ガス等の気体が多くなりすぎるため、それまで熔融ガラス中に存在していた微小気泡の清澄が達成されても、新たに多数の気泡が発生することになって、清澄そのものは困難となるものである。そしてこのような点から、ガラス中に存在する最低価数カチオンの含有比は、98%以下であることが必要となる。つまり98%を越えると、成形後のガラス物品中に泡が残存する等の問題が発生することとなる。また、1300℃以上で熔融する必要のあるガラス物品の場合には、最低価数カチオンの含有比は95%以下であることが好ましく、より確実に安定した品位を実現するためには、90%以下とする方がよい。

【0018】

さらに、かつそのガラス組成物のヘリウム含有量が $0.01 \sim 2 \mu\text{L/g}$ (0℃、1 atm)であることとは、上述の内容に加えて本発明では酸化物多成分系の熔融ガラスに清澄効果をもたらす成分として、不活性ガス成分であるヘリウムをガラス組成物中に所定量含有させることによって、熔融ガラス中の気泡を熔融ガラスから放出させて完全に除去するかあるいは著しく減少させることが可能であって、多成分系の酸化物として表されるガラス組成物中にヘリウムを含有させることによって高い清澄効果が認められるものであることを意味している。

【0019】

また、ガラス組成物のヘリウム含有量が $0.01 \mu\text{L/g}$ (0℃、1 atm)以上であることとは、ヘリウムはガラス構造の網目形成には関与しないが、多価元素がガラス組成物中に共存し、その多価元素の全含有量に対する最低価数イオンの含有量比が酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して所定量高い割合で含有することによって高い清澄効果が得られるものであって、少なくともその際のヘリウム含有量は、ガラス組成物中に $0.01 \mu\text{L/g}$ 以上であることを意味している。ガラス組成物中の含有量が $0.01 \mu\text{L/g}$ より少ないと十分な清澄効果を与えることが不可能である。さらに $0.07 \mu\text{L/g}$ 以上の含有は、確実な清澄効果を発揮することを可能にする。そしてガラス組成物中に含有するガス化可能な成分の含有量が多い様な過酷な条件下でも清澄効果を実現するためには、より好ましくは $0.11 \mu\text{L/g}$ 以上含有することで清澄効果を十分に熔融ガラスへ付与することが可能であって、熔融ガラス中の泡を放出させる効果を高めるこ

とができる。

【0020】

一方、ガラス組成物中のヘリウム含有量が $2 \mu\text{L/g}$ を越える場合では、ガラス組成物の再加熱処理等によって、リボイルと呼ばれる再発泡が認められる虞が高まるため好ましくない。またガラス組成物、加熱条件等によっても異なるものの、よりリボイルしにくい含有上限値は $1.4 \mu\text{L/g}$ 以下である。そしてこの $1.4 \mu\text{L/g}$ という上限値は、ヘリウム以外の清澄剤が共存するガラス組成物の場合は、リボイルがより発生しやすくなる傾向が高まるため、下方ヘシフトし $0.9 \mu\text{L/g}$ 以下となる。

【0021】

そして、ガラス組成物中に存在する所定比率の多価元素の存在と所定量のヘリウムの共存が認められる場合に、具体的にどのような働きで清澄効果がもたらされるかという点について、本発明者らは次のように推測している。

【0022】

ヘリウムについては、不活性ガス、希ガス等と呼ばれることもあるが、その構造は安定な閉殻構造であって、単原子分子である。そしてヘリウムは、希ガス元素の中でも最も軽い元素であって、構造的にも原子半径が 1.95 オングストロームと非常に小さく、Van der Waals 力による引力が非常に小さいため、絶対零度でも常圧では固体化することがなく液体を呈する成分である。このような、ヘリウムは高温溶融して製造し、冷却されたガラス組成物中では、他の構成成分によって構築されたガラス網目構造の空孔に捕捉された状態で存在している。

【0023】

一方、溶融ガラスを構成する元素は、一般に弱い結合力をもつ網目状態となり、高温であるほど、それぞれの元素位置は相対的に高速に伸縮振動、回転振動、偏角振動をともなった不規則な位置変動を激しく行っている。そして前述したように、ヘリウムは溶融ガラスを構成する各種の元素と結合しにくく、また上記の振動する網目の空隙を経路として通過していくことが可能な程度のサイズであるため、溶融ガラス中に欠陥として存在する泡に至るまで、周囲の元素に影響さ

れることなく容易に拡散していくことができる。

【0024】

そして、このような熔融ガラス中に多価元素を溶存させ、かつ所定量のヘリウムが存在する場合に、熔融ガラス中の多価元素は、複数の価数を有する状態でそれぞれの価数のイオンが特定の比率で存在するが、ヘリウムの共存によって熔融ガラス中に存在する多価元素について、その複数種のカチオン存在比率の平衡が、低価数のカチオンの存在量が多くなる方向へとシフトすることになる。この結果、価数の低いカチオンの量が熔融ガラス中で増加すると共に、平衡のシフトに伴って余剰となる酸素等の気体成分が生じることとなる。そして、発生した酸素等の気体成分は、溶存しているヘリウムと共に、ガラス中に存在する微小気泡まで拡散することによって、微小気泡の直径を膨張させ、ガラス中における微小気泡の浮上速度を著しく増加させ、結果としてガラス中の気泡はガラス外へ放出されてゆき、清澄がおこなわれていくこととなる。

【0025】

こうして、多価元素のカチオンの存在比率が所定範囲にあつてヘリウムを所定量ガラス中に含有する場合に、すなわちカチオン溶存比率の値とヘリウム溶存量の値が所定範囲にある場合に、ガラス組成物中の気体化されるガス成分の溶融体からの脱泡を促進することで、ガラスを冷却後に均質化されたガラス組成物の塊が得られるものである。

【0026】

また、酸化物多成分系とは、その系が2種類以上の酸化物によって構成され、しかもその2成分以上の酸化物についての質量%表記の含量が、5割以上含有するということを意味している。そしてさらに限定するならば、単一の組成を有するガラス組成物に不純物として複数の成分が混入する場合は、本件での酸化物多成分系には該当しないものとする。例として、質量%で99%近い含有率を有するシリカ等の単一成分のガラス組成物に小数点以下二桁台の0.09質量%以下の含有率を有する添加成分を複数含有させる場合については、本件の酸化物多成分系には該当しないものである。

【0027】

また、本発明のガラス組成物は、請求項1記載の内容に加え、F、Cl、SO₃の内の少なくとも1成分を質量比率で1ppm以上含有するか、またはOHを質量比率で10ppm以上含有することを特徴とする。

【0028】

ここで、ガラス組成物が、F、Cl、SO₃の内の少なくとも1成分を質量比率で1ppm以上含有するか、またはOHを質量比率で10ppm以上含有することとは、ガラス組成物中に存在するF（フッ素）、Cl（塩素）、SO₃（硫酸化物）の各成分の内の少なくとも1成分が質量含有率で1ppm以上含有するか、あるいはOH基が質量含有率で10ppm以上含有することを意味している。

【0029】

すなわち、ガラス組成物中のガス化される成分としては、種々存在するが、その内特に本発明で明瞭な効果を認めるのは、F、Cl、SO₃もしくはOH基であり、F、Cl、SO₃については、質量比率で1ppm以上存在することによって、熔融ガラスを清澄する効果を大きく高めるものである。またOH基については、F、ClまたはSO₃と同様の効果を発現させるためには、10ppm以上存在する必要がある。そしてこのような、成分が存在することが必要となるのは、熔融ガラス中で気泡発生の際に、微細な径の泡を多数発生させるのではなく、なるべく大きい泡を発生させるという働きをF、Cl、SO₃またはOH基が有しているためであると推測している。

【0030】

ここで、Fについては、熔融ガラスの粘性を低下させることによって、その清澄を促進する作用も有するものであるが、本発明のガラス組成物としての清澄機能をより確実に実現するためには、20ppm以上含有することが好ましい。また、高粘性の1400℃以上で熔融されるガラス組成物である場合には、より好ましくは50ppm以上含有させるべきである。一方、Fは環境上なるべくその添加量を抑えることが望まれるため、本発明を実現する場合であってもなるべくその使用量は限定されるべきであって、用途的な限定もふまえて、その採用には十分な注意と配慮が必要となることは言うまでもない。よってこの成分を添加せ

ずとも他の成分で代替することがかなうならば、Fは採用されるべきではない。また、あらゆる観点から検討して、環境面への影響がまったく懸念されないような場合であっても、必要上ガラス中に添加せねばならないFの上限値を設定すべきであって、その上限値は質量百分率で0.5%を越えるべきではない。

【0031】

また、C1については、単独でもF同様に熔融ガラスの清澄効果を有すると考えられてきたが、本発明での効果は、C1単独添加で実現されていた清澄効果を遙かにしのぐものであって、これまで難均質性と考えられてきたガラスの溶解についても、確実な清澄をもたらす均質なガラスが得られるものであって、質量比率で1ppmの添加が最低必要である。そして、このような難均質性のガラスにあって、さらに高い清澄機能を実現するためには、質量比率で10ppm以上の添加が必要であって、より操炉条件等に左右されない高い安定性のある清澄をおこなうためには、30ppm以上の添加が望まれる。さらに、諸々の事情からヘリウムを多量に添加できないような場合には、添加されたヘリウムを確実に熔融ガラス清澄へ結びつける必要があり、このような場合には、C1をガラス中に100ppm以上を含有させるようにすることが好ましい。また無アルカリガラスのように難均質性ガラスである場合には、最低でも200ppm以上の添加が必要であって、より安定した効果を実現するためには300ppm以上の添加を必要とする場合もある。

【0032】

また、SO₃については、硫酸塩を原料として採用することでガラス中に添加するものであって、その熔融ガラスに対する溶解度が、低温で大きく高温で小さいことを利用して、単独使用されて清澄作用をもたらすものとされているが、本発明のもたらす効果は単独使用では、予測することができない大きい効果をもたらすことができるものであって、質量比率で1ppmの含有は最低必要である。ただし、ガラス原料からなる高温反応性の悪いガラス組成物に対して、採用する場合には、20ppm以上の添加が好ましく、さらに安定した効果を得るためには50ppm以上とすることが必要となる。また、その熔融に1400℃以上の高温を要するガラス組成物においては、300ppm以上の添加が必要である。

【0033】

そして、OH基については、F等と同様にガラスの高温粘性を低下させることによって、熔融ガラス中の泡を容易に浮上させやすくする効果が注目され、Fと同様に清澄作用を有するものとされているが、その最低添加量は質量比率で10ppmである。ただし、本発明のガラス組成物で実現された泡放出機能は、単独でOHが作用する状況を遙かに越える高い清澄効果をもたらすものである。そして、ガラス組成物の高温粘性が高く、その熔融に1200℃以上の高温を要するガラス組成物においては、40ppm以上の添加が必要である。またこの効果を安定して実現するためには、60ppm以上の添加が好ましい。そして、ヘリウムの添加量が充分確保できない場合については、100ppm以上の添加を行う必要のある場合もある。

【0034】

また、本発明のガラス組成物は、請求項1ならびに請求項2の記載内容に加え、多価元素の全含有量に対する多価元素の最低価数カチオンの含有量比が酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して0.1～40%高い割合であることを特徴とする。

【0035】

ここで、多価元素の全含有量に対する多価元素の最低価数カチオンの含有量比が酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して0.1～40%高い割合であることは、ガラス組成物中に存在する最低価数イオンの含有量の、その元素の総量に対しての含有する比率が酸素を1%以上含有する雰囲気中で熔融した場合に比較して、0.1～40%高い含有比率となっているということを意味している。よって、多価元素は、異なる価数を有する状態のイオンが2種以上含有する状態で熔融ガラス中に存在しているが、その内の低い価数を有するイオンのその元素全体量に対する存在比率が熔融雰囲気として存在する酸素の含有比が1%以上である場合と比較して、0.1%以上高い割合であることが好ましい。

【0036】

この0.1%という割合より低い場合には、熔融ガラス中から泡を脱泡する能力が小さくなるためである。そしてこの能力は、0.3%以上の高い割合であれ

ば、より熔融炉の他の操炉条件等に作用されにくくなって安定したものとなる。さらに、低い価数を有するイオンのその元素全体量に対する存在比率が熔融雰囲気として存在する酸素の含有比率が1%以上である場合と比較して、0.5%以上の高い割合であるならば、より短時間での泡の放出が実現できるものとなるため、いっそう好ましい。また、この値が1%以上の高い割合であるならば、0.1mm程度の微細な泡の脱泡が困難な高粘性の熔融ガラスとなるガラス組成物についても、効率的な清澄効果をもたらすことが可能となるため、特に1400℃以上で熔融する必要性のある場合に好適である。

【0037】

また、その多価元素の全含有量に対する最低価数イオンの含有量比が酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して40%以下であることが、本発明の熔融ガラス中からの泡放出効果を実現するために好ましいものである。この値が40%を越えるならば、泡放出の効果が低くなるため好ましくない。さらに、熔融ガラスの1000℃以上の高温での粘性が $10^3 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上となるような熔融ガラスについては、この値は30%以下である方がより好ましい。また、このようなガラスについて、より安定した泡放出機能を実現するためには、20%以下であることがさらに好ましい。

【0038】

そして、また上述の酸素含有雰囲気とは、少なくとも体積%にして1%以上の酸素が含有する雰囲気のことを意味しており、当然大気雰囲気中でのガラスの熔融や高酸素濃度雰囲気についても対象となるものである。いずれにせよ、酸素の存在によって酸化雰囲気となっていることを対象としている。

【0039】

また、本発明のガラス組成物は、請求項1から請求項3に記載の内容に加え、多価元素が、その価数として少なくとも1種以上の正の価数を有する状態でガラス組成物中に1ppm以上存在することを特徴とする。

【0040】

ここで、多価元素が、その価数として少なくとも1種以上の正の価数を有する状態でガラス組成物中に1ppm以上存在するとは、本発明での多価元素は、酸化

物ガラス組成物中で1種類以上の正の原子価を持つ状態で所定量以上存在することが可能な元素であることを意味している。すなわち、本発明には酸化物を形成できうる正の原子価を有する多価元素が、その元素の価数を高温の熔融ガラス中で変化することによって、酸化還元反応をおこし、その結果生じる酸素等の気体がヘリウムと共に熔融ガラス中の微細径の泡へ拡散することによって、熔融ガラス中の泡の膨張を著しく加速させ、その結果として泡の熔融ガラスからの放出が推進されることで清澄効果が実現できうるものである。

【0041】

ここで、ガラス組成物に存在する多価元素の1ppm以上が正の原子価を有する状態で存在する必要があるとするのは、1ppmに満たない量であっては、泡を膨張させる作用を導けるに足る程の酸素等の気体が発生することがない。このため、そのような状態では清澄効果として充分利用できるような酸化還元状態を具現化するに至らないため、本発明に必須となるのは、少なくとも1ppm以上の正の原子価を有する多価元素がガラス組成物中に存在することである。

【0042】

また、より安定した泡の放出機能を実現し、高粘性の熔融ガラスであっても、高い清澄効果を実現するためには、より好ましくはガラス組成物中に存在する多価元素の3ppm以上が正の原子価を有する状態であることである。また、多価元素の存在量が100ppm以上である場合には、最低価数の多価元素がその価数として少なくとも1種以上の正の価数を有する状態、すなわちカチオンとしてガラス組成物中に少なくとも5ppm以上存在する状態であることが重要である。

【0043】

また、多価元素の種類としては、その元素の第一イオン化エネルギーが6～10eVであるような元素であることが好ましい。つまり、本発明に係る多価元素の種類については、電子を放出してカチオンとなる傾向が、この所定の範囲内に特定される場合に、特に熔融ガラスからの泡の放出を促進する効果が高い傾向が認められる。この原因については、詳細不明であるが、電子状態の異なる状態への遷移に必要なエネルギーが所定範囲にある場合に、熔融ガラス中での多価

元素の関連する酸化還元平衡の平衡定数が、熔融ガラス中へのヘリウムの拡散によって変化し、それによって酸化還元平衡が相対的に変化して結果として酸素等の気体が放出されやすくなるためと発明者らは想定している。

【0044】

また、本発明のガラス組成物は、請求項1から請求項4記載の内容に加え、多価元素が、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Y、Zr、Mo、Rh、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Ti、Pt、Au、Biのいずれかであることを特徴とする。

【0045】

ここで、多価元素が、V（バナジウム）、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）、Zn（亜鉛）、Ga（ガリウム）、Ge（ゲルマニウム）、As（砒素）、Se（セレン）、Y（イットリウム）、Zr（ジルコニウム）、Mo（モリブデン）、Rh（ロジウム）、Ag（銀）、Cd（カドミウム）、Sn（錫）、Sb（アンチモン）、Te（テルル）、Ti（チタン）、Pt（白金）、Au（金）、Bi（ビスマス）のいずれかであることとは、多数存在する多価元素の内、特にこれらの元素がガラス組成物中に存在し、その最低価数のカチオンの存在比率が所定範囲内にある場合を対象とするものであることを意味している。

【0046】

即ちこれらの多価元素について、少なくとも1種以上を10ppm以上含有した状態で、その多価元素の全含有量に対する最低価数イオンの含有量比が酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して0.1～20%高い割合であってかつヘリウムを所定量含有することによって、本発明のガラス組成物はその熔融ガラス中から微細な泡を放出して均質なガラスとなり高い機能を有するものである。

【0047】

そして、これ以外の元素としては、特に限定するものではないが、上述のように本発明は酸化物多成分系のガラス組成物であることから、本発明で限定される多価元素以外にガラスを構成する元素として少なくとも2種類以上のカチオンとなりうる元素を含み、さらにそれ以外の成分としてアニオンとなりうる元素とし

て酸素を含むものである。

【0048】

また、本発明のガラス組成物は、請求項1から請求項5記載の内容に加え、 S_n の2価のイオンの含有量が、 S_n の全含有量の20～50%であることを特徴とする。

【0049】

ここで、 S_n （錫）の2価のイオンの含有量が、 S_n の全含有量の20～50%であることとは、熔融ガラス中に存在する2価イオン（ S_n の最低価数のカチオン）、 S_n^{2+} と4価イオン、 S_n^{4+} の内、2価イオンのガラス組成物中の存在量が2価イオンと4価イオンの総和量に対して20～50%の範囲内にあることを意味している。錫は、板ガラスの製造や光学ガラスの屈折率を調節する場合等において使用される場合が多いが、20%より少ない比率である場合には、そのガラス組成物の熔融ガラスからの清澄能力に支障が生じるため、20%以上の比率であることが必要であって、さらに安定した機能を実現するためには、23%以上の比率であることが必要となる。また一方、50%を越える比率となる場合には、発生する泡数が多くなりすぎる傾向が認められ、しかも熔融ガラス中で直径の小さい微細な泡となる場合が多いため、その上限は50%となる。そして、より確実に熔融ガラス中からの泡の放出を促すには、その上限を45%とすることが好ましい。また、無アルカリガラスについては、この S_n の2価イオンの含有範囲は、26%を越える値であって、40%を越えない値であることがより好ましい。

【0050】

また、本発明のガラス組成物は、請求項1から請求項6記載の内容に加え、 S_b の3価のイオンの含有量が、 S_b の全含有量の70%以上あることを特徴とする。

【0051】

ここで、 S_b （アンチモン）の3価のイオンの含有量が、 S_b の全含有量の70%以上あることとは、ガラス組成物中に存在する3価イオン、 S_b^{3+} と5価イオン、 S_b^{5+} の内、3価イオンのガラス組成物中の存在量が3価イオンと5価イ

オンの総和量に対して70%以上であることを意味している。アンチモンは、熔融ガラスの清澄剤としても使用されるものであるが、その組成物に存在する3価イオンの含有量の下限は、3価と5価の総和量に対しての比率で、70%であることが必要である。下限値70%より低い比率である場合には、熔融ガラスからの微細な泡の脱泡が速やかに行えない等の問題が発生する場合が多い。そしてより確実に、熔融ガラスからの微細な泡の清澄を実現するためには、3価イオンの比率は80%以上であることが好ましい。そして、さらに無アルカリガラスについては、Sbの3価イオンの含有量は、Sbの全含有量の91%以上である方が良く、さらに好ましくは92%以上である方が良い。

【0052】

また、本発明のガラス組成物は、請求項1から請求項7記載の内容に加え、Asの3価のイオンの含有量が、Asの全含有量の60%以上あることを特徴とする。

【0053】

ここで、As（砒素）の3価のイオンの含有量が、Asの全含有量の60%以上あることとは、ガラス組成物中に存在する3価イオン、As³⁺と5価イオン、As⁵⁺の内、3価イオンのガラス組成物中の存在量が3価イオンと5価イオンの総和量に対して60%以上であることを意味している。砒素は、アンチモン同様に熔融ガラスの清澄剤として使用されるものであるが、ガラス組成物中に存在する砒素の3価イオンは、ガラス中の砒素の総量に対して60%以上であることによって、高い清澄機能をそのガラスに付与することが可能となるものである。砒素の三価イオンの含有比率が60%より少ないと、特に1300℃以上の高温で熔融する必要性のあるガラス材質については、熔融物中の泡を十分に放出させて均質な状態にすることができなくなる。そして、この機能をより確実に実現させるためには、ガラス組成物中に存在する砒素の3価イオンを全砒素含有量に対して70%以上とする方が好ましい。

【0054】

また、本発明のガラス組成物は、請求項1から請求項8記載の内容に加え、Feの2価のイオンの含有量が、Feの全含有量の30%以上あることを特徴とす

る。

【0055】

ここで、Fe（鉄）の2価のイオンの含有量が、Feの全含有量の30%以上あることとは、ガラス組成物中に存在する2価イオン、 Fe^{2+} と3価イオン、 Fe^{3+} の内、2価イオンのガラス組成物中の存在量が2価イオンと3価イオンの総和量に対して30%以上であることを意味している。鉄は、ガラスの着色や赤外線吸収能を高める等の目的でガラスに添加されるものであるが、高純度ではないシリカ、アルミナ原料等を採用することによってもガラス中に混入するものであるから、このようにガラス中に含まれる鉄成分の価数を調整することによって、より効果的な清澄が広範囲のガラス材質に行えるものとなるものである。そして効果的な清澄を実現するためには、ガラス組成物中に存在する鉄の二価イオン含有量の鉄の2価と3価のイオンの総和量に対する比率が30%以上であることが必要である。ガラス中の鉄二価イオンの比率が30%に満たない場合は、その組成物の熔融ガラス中の直径1mm以下の泡を充分効率的に熔融ガラス外に脱気することが困難である。そしてこの効果をより確実に実現するためには、ガラス中に存在する鉄の二価イオン含有量の鉄の2価と3価のイオンの総和量に対する比率が40%以上であることが好ましい。

【0056】

また、本発明のガラス組成物には、着色剤として各種の有色イオン着色を示す他の遷移金属元素化合物、テルル化合物、セレン化合物、希土類、硫化物、 CdS — CdSe 固容体等のコロイド着色をおこす添加物、Ce等の放射線着色添加物、透過率や屈折率を調整するための稀少金属元素の添加物等を必要に応じて添加することもできる。また、一方これとは逆に、ガラス組成物が利用される用途からの要求に応じて、必要に応じてU、Th、Pb、Ra、K等の元素をppm、ppbオーダーで詳細に管理することによって、熔融ガラス中に極力含有しない様に熔融してガラス組成物とすることも可能である。

【0057】

また本発明のガラス組成物は、用途に応じて強度特性や光学特性等について所望する機能を付与するためのイオン交換処理、ガラス表面への多種薄膜の付与、

ガラス表面への特定イオン種の打ち込み、ガラスの表面特性を改善するために行う薬品等によるガラス表面の処理、放射性物質や有毒物質などの固化、液体窒素、液体ヘリウム等を利用する超急冷ガラス固化成形、太陽エネルギー等を利用する超高温熔融によるガラス製造、超高压印加条件による結晶化等の現象を利用した特殊ガラス、その他特殊な電磁特性をガラスに付与するための特定添加物の含有等についても対応可能なものである。

【0058】

また、本発明のガラス組成物を熔融するための原料としては、例えば無機物である酸化物、炭酸塩、燐酸塩、塩化物、各種ガラス等の単独あるいは混合物、化合物を主要成分とし、さらに添加物として前記の各種無機物以外に有機添加物、金属添加物などの単独あるいは混合物、化合物を添加することが可能である。そして、ガラス原料の出所に由来する区分として、天然産出物、人工合成物、人工精製物など複数のいずれを使用しても多成分系酸化物構成で表現できるガラス組成物になれば支障がないことを意味している。さらに、種々製法によって ppm、ppb オーダーの不純物を除去し、非常に高純度化した工業生産物を本発明の原料として採用することも可能である。また、鉱工業、化学工業により生産・精製され、利用されている一般のガラス製造用原料を本発明のガラス組成物の原料として使用することも支障はない。

【0059】

さらに、熔融については、一般にはセラミックスや白金等の耐熱性容器内にガラス原料をまとめて保持しつつ、電気、ガス等の加熱源よりエネルギーを供給して、高温加熱する際に複数の原料が分離することを防止しながら熔融するものであるが、必要に応じて気流圧、電磁力などの外的な力を原料に作用させたり、液体金属の上部に浮遊させる方法を利用することも可能である。

【0060】

【作用】

以上のように、本発明のガラス組成物によれば、ガラス原料を熔融して製造する酸化物多成分系のガラス組成物において、少なくとも 1 種以上の多価元素を 10 ppm 以上含有し、その多価元素の全含有量に対する最低価数カチオンの含有

量比が、質量比率で5～98%であって、かつヘリウム含有量が $0.01 \sim 2 \mu\text{L/g}$ (0°C 、 1atm)であることを特徴とするものであるため、そのガラス組成物の熔融ガラス中に存在する微細な気泡の直径を速やかに膨張させ、熔融ガラス外へ放出することができるものである。

【0061】

また、本発明のガラス組成物は、上述に加えてガラスが、F、Cl、 SO_3 の内の少なくとも1成分を 1ppm 以上含有するか、またはOHを 10ppm 以上含有することを特徴とするものであるため、熔融ガラス中に存在する気泡の数を著しく増加させることなく、微細気泡の泡径の膨張を可能とするものである。

【0062】

さらに、本発明のガラス組成物は、上述に加えて多価元素の全含有量に対する多価元素の最低価数カチオンの含有量比が酸素含有雰囲気中で熔融した場合に比して0.1～40%高い割合であることを特徴とするものであるため、カチオン含有量比を調整することによって、熔融ガラスの清澄効果を精密にコントロールすることを可能とするものである。

【0063】

また、本発明のガラス組成物は、上述に加えて多価元素が、その価数として少なくとも1種以上の正の価数を有する状態でガラス組成物中に 1ppm 以上存在することを特徴とするものであるため、ガラス中に存在する多価元素の価数を調整することによって、発生する酸素等の気体を泡直径の膨張へ結びつけるように、効率的に利用することで清澄の困難となるような高粘性の熔融ガラスの均質化についても、容易に達成することが可能となるものである。

【0064】

さらに、本発明のガラス組成物は、多価元素が、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Y、Zr、Mo、Rh、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Ti、Pt、Au、Biのいずれかであることを特徴とするものであるため、添加された多価元素の機能を清澄以外のガラスの着色や化学的耐久性向上等の特性をガラスに与えるものとしても利用することのできるものであって、均質性に加えて高い諸機能をガラス組成物に付与することが可能

となるものである。

【0065】

また、本発明のガラス組成物は、S n の 2 価のイオンの含有量が、S n の全含有量の 2 0 ～ 5 0 % であつたり、S b の 3 価のカチオンの含有量が、S b の全含有量の 7 0 % 以上であつたり、あるいは A s の 3 価のカチオンの含有量が、A s の全含有量の 6 0 % 以上であつたり、F e の 2 価のカチオンの含有量が、F e の全含有量の 3 0 % 以上あつたりすることを特徴とするものであるため、ガラスに求められる多種多様な機能を十分に満足させつつ、泡のない均質なガラス物品を製造することが可能となるものである。

【0066】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のガラス組成物を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0067】

（実施例 1）本発明のガラス組成物の清澄における性能を確認するため、本発明者らは、以下に示すような手順で調査を行った。まず、調査したガラスの組成を表 1 に示す。表 1 で A は、無アルカリガラスであつて溶解性の悪いガラスであり、一方 B はアルカリ金属元素を比較的多く含有する溶解性に優れたガラス組成である。表 1 に示すようなガラス組成となるように、試薬品位の高純度なガラス原料を選択し、不純物等についても充分把握できることを事前に分析して確認し、その原料を使用して秤量を行った後、回転式原料混合機によって 1 時間混合を行い、充分混合が行えた原料バッチを作成した。そしてこの原料バッチを白金—ロジウム製の坩堝に入れ所定温度に保持された間接電気抵抗炉内に設置して、1 5 5 0 ℃にて 2 時間保持してガラス化反応をおこさせ、その後ガス供給管より窒素によって濃度調節し 5 0 ～ 9 9 . 9 % の濃度のヘリウムガスを炉内へ導入してガラス中に含有されるヘリウム量の調整をおこないつつ、さらに 4 時間の溶融を実施した。

【0068】

その後、溶融後のガラスは徐冷炉内で室温まで冷却し、得られたガラスの泡数の調査とガラス中に含有するヘリウム（H e）ガスの分析、そして多価元素の分

析に必要となる試料を採集して調査をおこなった。なお、泡数については、肉眼による観察と倍率20倍の顕微鏡による観察を併用した。またヘリウムガスの分析については、測定感度向上のために二次電子増倍管 (SEM) を搭載したBALZER S製の四重極型質量分析計 (QMA125) によって測定をおこなった。四重極型質量分析計によるガス分析は、必要量の被測定ガラス試料を白金皿に入れ、その白金皿を試料室に保持して 10^{-5} Pa (即ち、 10^{-8} Torr) の真空状態とした後、加熱して放出されたガスを $0.001 \mu\text{L/g}$ の測定感度を有する四重極型質量分析計に導入して分析を実施した。

【0069】

また、ガラス中の多価元素の価数分析については、得られたガラスを酸分解、あるいはアルカリ熔融した後に必要な分析機器等を利用して行った。例えばSnと Sn^{2+} については次の様になる。冷却後のガラス塊の一部を化学分析に供し、存在する全Sn及び Sn^{2+} を定量した。定量については、ガラスを酸溶液中にて分解して機器分析及び酸化還元滴定によって行った。また、 Sn^{2+} 量については、分解溶液中で Sn^{2+} により還元されて生成した Fe^{2+} の量を硫酸セリウム溶液で滴定することにより間接的に求めた。具体的には、全Snは、ガラス粉末を硫酸および弗化水素酸で加熱分解して、塩酸に溶解した後にICP-AES装置を用いて定量をおこなった。 Sn^{2+} は、まず不活性ガス雰囲気中で、ガラス粉末に0.1% Fe^{3+} 溶液を2 ml、次いで硫酸および弗化水素酸を添加して10分間加温 (ウォーターバス中) 分解させた。この加温分解中に Fe^{3+} が Sn^{2+} で還元されて Fe^{2+} が生成する。続いて硼酸をここに加えて過剰の弗化水素酸を中和した後、不活性ガスの導入を中止した。その後、0.015 Mの OsO_4 溶液1 mlを本反応の触媒として加えて、O-フェナントロリン指示薬1.0 mlを添加後にN/200硫酸セリウム溶液でオレンジ色から淡青色に変わるまで滴定する間接滴定法により、 Sn^{2+} を分析定量した。

【0070】

【表 1】

ガラス名 成分名	A	B
(質量%)		
SiO ₂	59.0	61.5
Al ₂ O ₃	16.3	2.1
B ₂ O ₃	9.0	—
CaO	5.3	—
SrO	6.1	9.0
BaO	3.1	9.7
ZnO	1.0	0.5
Na ₂ O	—	7.5
K ₂ O	—	7.5
TiO ₂	—	0.6
ZrO ₂	0.2	1.6

【0071】

その結果、得られた結果を表 2 にまとめて示す。表中のガラスの種類は、表 1 のガラス名に対応する。表 2 にあるように A s、S b、S n を多価元素の酸化物として質量比で 1.0 % となるように添加し、最低価数カチオンの多価元素量に対する比率を調整したものであるが、熔融後のガラス中の泡については、いずれも 10 g のガラス中に 1 ~ 136 個の品位であった。

【0072】

【表 2】

試 料	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ガラスの種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A
多価元素酸化物の種類	As ₂ O ₃	As ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂
多価元素酸化物の添加量(質量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(最低価数カチオンの量) (多価元素の量) × 100	75	77	80	91	92	96	27	28	29
He含有量 (μL/g glass: 0°C, 1atm)	0.01	0.02	0.05	0.01	0.04	0.05	0.02	0.04	0.07
泡数(個/10g glass)	15	9	1	136	120	70	31	20	1

【0 0 7 3】

(比較例 1) 一方、実施例 1 と同じ装置を使用して実施例同様の手順により溶融をおこない、最後のヘリウムを導入してからの 4 時間の溶融に変えて、大気中での 4 時間の溶融を実施した試料について、溶融後のガラスの分析をおこなった結果を表 3 にまとめる。

【0 0 7 4】

【表 3】

試 料	10	11	12
ガラスの種類	A	A	A
多価元素酸化物の種類	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	SnO ₂
多価元素酸化物の添加量(質量%)	1.0	1.0	1.0
$\frac{\text{(最低価数カチオンの量)}}{\text{(多価元素の量)}} \times 100$	72	90	26
He含有量 ($\mu\text{L/g glass: } 0^\circ\text{C, } 1\text{atm}$)	<0. 01	<0. 01	<0. 01
泡 数 (個/10g glass)	46	182	115

【0 0 7 5】

表 3 の試料 1 0 は、表 2 の試料 1、2、3 と同じ多価元素である砒素を使用し、表 3 の試料 1 1 は、表 2 の試料 4、5、6 と同じ多価元素であるアンチモンを使用し、さらに表 3 の試料 1 2 は、表 2 の試料 7、8、9 を使用したものであるが、添加した多価元素毎に比較をおこなうと泡数が著しく改善できることが確認できた。また、確認のためガラス中の溶存ヘリウムについても分析したが、空気中等から混入した 0. 0 1 $\mu\text{L/g}$ 未満の値を検出しただけで、本発明のガラス組成物とは異なるものであることが確認できた。

【0 0 7 6】

また、表 2 の試料 1、2、3 は、その最低価数である 3 価の A s カチオンの全 A s 元素量に対する比率が、それぞれ 7 5 %、7 7 %、8 0 % であった。これらの値は、表 3 の試料 1 0 の最低価数である 3 価の A s カチオンの全 A s 元素量に対する比率が、7 2 % であったものに比較して、それぞれ 3 %、5 %、8 % 高いものであることを、ガラスの分析によって確認した。さらに同様に、表 2 の試料、4、5、6 は、その最低価数である 3 価の S b カチオンの全 S b 元素量に対す

る比率が、それぞれ 91%、92%、96%であった。これらの値は、表3の試料11の最低価数である3価のSbカチオンの全Sb元素量に対する比率が、90%であったものに比較して、それぞれ1%、2%、6%高い比率であった。また表2の試料7、8、9は、その最低価数である2価のSnカチオンの全Sn元素量に対する比率が、それぞれ27%、28%、29%であった。そしてこれらの値は、表3の試料12の最低価数である2価のSnカチオンの全Sn元素量に対する比率は26%に比較して、1%、2%、3%高い値となるものであることもガラスの分析により確認することができた。

【0077】

(実施例2) 次いで、実施例1同様の装置を使用して、SO₃、Cl、OHの添加量を変更できるように硫酸塩、塩化物、水酸化物を利用してガラス原料を構成し、実施例1同様の手順で熔融を実施した。その結果を表4に示す。

【0078】

【表4】

試 料	13	14	15	16		17		18	
ガラスの種類	B	B	B	A		A		A	
添加成分の種類	SO ₃	SO ₃	SO ₃	Cl	OH	Cl	OH	Cl	OH
添加成分のガラス中の含有量(質量%)	0.14	0.12	0.05	0.16	0.014	0.15	0.012	0.13	0.006
He含有量 ($\mu\text{L/g glass: } 0^\circ\text{C, 1atm}$)	0.01	0.03	0.07	0.01		0.04		0.06	
泡 数 (個/10g glass)	4	2	1	47		28		16	

【0079】

試料13、14、15は、ガラスBに原料として硫酸塩を採用したものであるが、泡数の非常に少ない均質なガラスが得られていた。また試料16、17、18については、ガラスAについて原料として塩化物、水酸化物を利用したものであるが、ガラス10g当たりの泡数が16～47個であって、充分泡数の少ないものであった。

【0080】

(比較例2) さらに、実施例2に対応する比較例として、硫酸塩、塩化物、水酸化物を原料として利用して添加成分を変更し、ヘリウムを炉内に導入せずに実

施例 2 同様に溶融した結果を表 5 に示す。

【0081】

【表 5】

試 料	19	20	
ガラスの種類	B	A	
添加成分の種類	SO ₃	Cl	OH
添加成分のガラス中の含有量(質量%)	0.20	0.17	0.019
He含有量 ($\mu\text{L/g glass: } 0^\circ\text{C, 1 atm}$)	<0.01	<0.01	
泡 数 (個/10g glass)	10	145	

【0082】

表 5 の試料 19 は、表 4 の試料 13、14、15 と同じガラス B について添加成分として SO₃ を添加したものであるが、ヘリウムを導入しなかったために、最も泡数が多いものとなった。また表 5 の試料 20 は、表 4 の試料 16、17、18 と同じ添加成分として Cl、OH を添加したものであるが、試料 19 同様にヘリウムを導入しないものであったため、ガラス 10 g 当たりの泡数が 145 個となり、試料 16、17、18 と比較し最も多い結果となった。

【0083】

(実施例 3) 以上のような結果に従い、本発明者らは、実際の連続溶融炉で生産中の表 6 に示すような液晶ディスプレイ等の画像表示用デバイスにも利用されるガラス製品の溶融炉にヘリウムガスを導入して、その泡品位を向上させる試みを実施した。

【0084】

【表 6】

ガラス名	(質量%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂	As ₂ O ₃
C	65.8	22.3	0.6	4.1	0.6	0.4	1.4	2.3	2.0	0.5

【0085】

この溶融炉は、第一溶解室と第二溶解室、そして清澄室よりなるタンク溶融炉

であって、最高熔融温度が1600℃で熔融ガラスの滞留時間が48時間を要するものであって、ガス燃焼と電極の2つの加熱源を有するものであるが、ヘリウムは第一溶解室の炉床から耐熱性ガス導入管によって30L/分の速度で熔融ガラス中に導入した。こうして製造されたガラスについて、その清澄効果とガラス中の溶存成分の分析を実施した。その結果、ガラス中には、 $0.08 \mu\text{L/g}$ のヘリウムが溶存しており、 As^{3+} の全Asに対する質量比率は、76%であって、熔融ガラス中の泡数は1個/Kgであり、従来品位より泡数が改善され、良品率も1.2%改善することになった。

【0086】

【発明の効果】

上記本発明に係るガラス組成物によれば、熔融ガラス中に存在する微細な気泡の直径を速やかに膨張させ、熔融ガラス外へ放出することができるものであるため、従来は均質熔融製品を製造することが困難であったガラス材質への応用によって、これまでのガラス組成物の枠を越え、新しいガラス熔融技術によって新機能の発露をもたらすガラス材質の開発を促進させ、豊饒なる価値を有するガラス製品分野を誕生させる契機となるものである。

【0087】

また、上記本発明に係るガラス組成物によれば、熔融ガラス中に存在する気泡の数を著しく増加させることなく、微細気泡の泡径の膨張を可能とするものであるため、従来に比して熔融時間を短縮することが可能となるものであって、省エネルギーなガラス製造プロセスの構築が実現できるものである。

【0088】

さらに、本発明に係るガラス組成物によれば、カチオン含有量比を調整することによって、熔融ガラスの清澄効果を精密にコントロールすることを可能とするものであるために、ガラス生産効率を高め、ガラス生産における不確定要素を減らすことによってガラス熔融計画に対応する生産量を実現し、ガラス製品利用者の要望をそこなうことなく、安定数量の製品を供給することを可能とするものである。

【0089】

また、本発明に係るガラス組成物によれば、熔融ガラスに存在する多価元素の価数を調整することによって、発生する酸素等の気体を泡直径の膨張へ結びつける様に、効率的に利用することで清澄の困難となるような高粘性の熔融ガラスの均質化についても、容易に達成することが可能となるものであるため、高強度や高耐熱性等のような特殊な要求特性をも満足する性能を有するガラス製品を安価に製造することを可能とし、市場の要求に迅速に呼応するガラス製品を供給することが可能となるものである。

【 0 0 9 0 】

さらに、本発明に係るガラス組成物によれば、添加された多価元素の機能を清澄以外のガラスの着色や化学的耐久性向上等の特性をガラスに与えるものとしても利用することのできるものであって、均質性に加えて高い諸機能をガラス組成物に付与することができるものであるため、これまで清澄操作が困難であったガラス製品用途についても均質性を向上させた高品位商品を提供することによって、ガラス製品が利用される分野を拡張発展させることで、新たな産業の基盤として大きな技術革新の要となるものである。

【 0 0 9 1 】

そして、本発明に係るガラス組成物によれば、ガラスに求められる多種多様な機能を十分に満足させつつ、泡のない均質なガラス物品を製造することができるものであるため、ガラスを巡る産業技術全般に新たな活力を注入する基礎技術を担うものとして位置づけられるものであって、工業材料としてのガラス材料そのものの利用範囲拡張をもたらす基礎となるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化物多成分系のガラスの溶融における清澄を確実に行うことを可能とし、均質なガラス物品を得ることのできるガラス組成物を提供する。

【解決手段】 本発明のガラス組成物は、ガラス原料を溶融して製造する酸化物多成分系のガラス組成物であって、少なくとも1種以上の多価元素を10 ppm以上含有し、その多価元素の全含有量に対する最低価数カチオンの含有量が、質量比率で5～98%であって、かつそのガラスのヘリウム含有量が0.01～2 $\mu\text{L/g}$ (0℃、1 atm) であり、F、Cl、SO₃の内の少なくとも1成分を質量比率で1 ppm以上含有するか、またはOHを質量比率で10 ppm以上含有することを特徴とする。

特願 2 0 0 3 - 0 3 9 6 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 2 2 4 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気硝子株式会社